

## بررسی کارایی فرایند الکتروپرسولفات با جفت الکترودهای مس- آهن در حذف آنیلین از محیط‌های آبی

علیرضا رحمانی<sup>۱</sup>، مصطفی لیلی<sup>۲</sup>، جمال مهرعلی پور<sup>۳</sup>، مرضیه باقری<sup>۴</sup>، امیر شعبانلو<sup>۵</sup>، سونیا چاوشی<sup>۶\*</sup>

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۳. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط؛ دانشکده بهداشت؛ عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران؛ تهران؛ ایران.
۴. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۵. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز پژوهش دانشجویان دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۶. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز پژوهش دانشجویان دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

### چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۱۳  
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۲۳

**زمینه و اهداف** امروزه استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، به دلیل کارایی بالا در تخریب ترکیبات آلی مقاوم رو به گسترش است. استفاده توأم از جریان الکتریکی با رادیکال‌های آزاد سولفات باعث ایجاد خاصیت تشدیدکنندگی بر حذف آلاینده می‌شود. هدف از این مطالعه تعیین کارایی فرایند پرسولفات فعال شده به روش الکتروشیمیایی با جفت الکترودهای مس-آهن در حذف آنیلین از محیط‌های آبی بود.

**مواد و روش‌ها** در این مطالعه تجربی، از محفظه واکنش الکتروشیمیایی به حجم مفید ۲۵۰ میلی‌لیتر مجهز به ۲ الکتروده از جنس مس و آهن با ابعاد ۵۰×۱۰×۲ mm، متصل به منبع تغذیه جریان مستقیم استفاده شد. همچنین تأثیر پارامترهای pH، میزان جریان الکتریکی، غلظت آنیون پرسولفات و غلظت اولیه آلاینده بررسی شد. اندازه‌گیری غلظت آنیلین با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل DR5000 ساخت HACH صورت گرفت.

**یافته‌ها** نتایج به دست آمده در این مطالعه نشان داد که حذف آنیلین تحت تأثیر پارامترهای مختلف بهره‌برداری است، به طوری که بیشترین کارایی فرایند در pH برابر ۴، ولتاژ برابر ۱۱ ولت، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۷۵۰ mg/L و در غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر آلاینده، ۹۰/۱۴ درصد در مدت زمان ۲۵ دقیقه به دست آمد. همچنین مشخص شد نیتروژن دهی کارایی فرایند الکتروپرسولفات را افزایش و هوادهی کارایی را کاهش می‌دهد.

**نتیجه‌گیری** مطالعه حاضر، بیانگر کارایی مناسب فرایند مذکور در حذف آلاینده‌های آلی در شرایط بهینه بهره‌برداری و همچنین به عنوان تکنولوژی جایگزین برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی آنیلین است.

### کلیدواژه‌ها:

الکتروپرسولفات، الکترودهای مس-آهن، آنیلین، محیط‌های آبی.

\* نویسنده مسئول: سونیا چاوشی

نشانی: همدان، چهار راه پژوهش، بلوار شهید احمدی روشن، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

دورنگار:

تلفن: ۰۹۱۸۳۱۹۹۴۱۹

رایانه: m\_azarbayjani@iauctb.ac.ir

شناسه ORCID: 0000-0002-2776-3732

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000-0001-8067-3405

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۶، شماره ۲، خرداد و تیر ۱۳۹۸، ص ۲۲۵-۲۳۲.

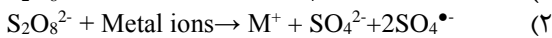
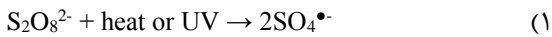
آدرس سایت: http://jsums.medsab.ac.ir رایانامه: journal@medsab.ac.ir

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

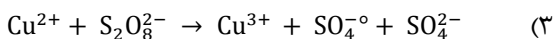
## مقدمه

امروزه با توسعه شهرها، افزایش جمعیت و گسترش روزافزون صنایع، مسئله حفاظت از محیط‌زیست یکی از مهم‌ترین مسائلی است که بشر با آن روبه‌روست، از این‌رو اهمیت کنترل آلودگی‌های محیط‌زیست بیش‌ازپیش احساس می‌شود. آنیلین یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب صنایعی داروسازی، آفت‌کش، ساخت رنگ‌دانه، صنایع نفتی، کشاورزی و دارای آثار زیان‌بار بر انسان و محیط‌زیست است، مهم‌ترین مشکل این ترکیب شیمیایی سمیت بالا، تجمع‌پذیری زیستی و آسیب‌های کبدی است [۱]. همچنین آنیلین به‌عنوان یکی از Risk Factorهای سرطان‌مانده مطرح است. قوانین بهداشتی حد مجاز تماس آنیلین را ۲ppm در ۸ ساعت برای جذب پوستی و ۵ ppm در ۸ ساعت برای تماس در هوا تعیین کرده است. آنیلین در زمان رها شدن به محیط‌های آبی در چرخه زندگی گونه‌های آبی تداخل ایجاد کرده و برای انسان سرطان‌زا است و در خون به‌سادگی واکنش داده و هموگلوبین را به متهموگلوبین تبدیل کرده و بنابراین مانع جذب اکسیژن و بروز بیماری متهموگلوبینا می‌شود [۲]. تاکنون روش‌هایی نظیر اکسیداسیون [۳]، تجزیه نوری [۴]، الکترولیز [۵] و تجزیه بیولوژیکی [۶] برای تصفیه پساب حاوی آنیلین استفاده شده است که به دلیل هزینه‌های بالا و زمان طولانی همواره محققان را به سمت بررسی روش‌های جایگزین سوق داده است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته تحت عنوان AOP از روش‌های نوین حذف آلاینده‌های آلی از منابع آبی است. حذف آلاینده‌ها در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا است که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند [۷]. در چند سال اخیر ترکیبی به نام پرسولفات ( $S_2O_8^{2-}$  یا PS) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت، شناخته و معرفی شده است،  $S_2O_8^{2-}$  قادر است ترکیبات آلی سمی و مقاوم را اکسید کند و دارای مزایایی از قبیل: ارزان بودن، اکسیداسیون غیرانتخابی ترکیبات آلی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابه‌جایی و ذخیره‌سازی است [۸، ۹]. در دمای اتاق توانایی  $S_2O_8^{2-}$  برای تجزیه مواد آلی کم و با سرعتی آهسته انجام می‌شود، از این‌رو برای تسریع فرایند، لازم است عملیات فعال‌سازی انجام گیرد. فعال‌سازی  $S_2O_8^{2-}$  به‌عنوان فرایند اکسیداسیون پیشرفته با حرارت، نور UV و فلزات واسطه ( $Me^{2+}$ ) انجام می‌شود، مح‌صول نهایی عملیات فعال‌سازی، تولید رادیکال سولفات ( $SO_4^{\bullet-}$ ) با پتانسیل

اکسیداسیون ۲/۶ ولت است [۹-۱۵].



رادیکال سولفات تولید شده از پرسولفات می‌تواند یکسری واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال که در آن‌ها ترکیب آلی وجود دارد تخریب نماید [۹]. در میان فلزات واسطه که برای فعال‌سازی  $S_2O_8^{2-}$  استفاده می‌شود، بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{2+}$ ) است، معایب کاربرد این فعال‌کننده عبارتند از: نیاز به مقادیر زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن  $Fe^{2+}$  از واکنش با  $S_2O_8^{2-}$  بعد از اکسید شدن به آهن فریک ( $Fe^{3+}$ ) و مصرف رادیکال‌های  $SO_4^{\bullet-}$  در غلظت‌های بالا [۱۶-۱۹]. در مقابل مس در مقایسه با آهن رادیکال‌های پرسولفات پایداری در اکسیداسیون آلاینده‌های آلی تولید می‌نمایند [۲۰]. یون  $Cu^{2+}$  در واکنش با پرسولفات این ترکیب را به رادیکال‌های سولفات و یون سولفات تبدیل می‌کند و خود به  $Cu^{3+}$  با سطح انرژی پایین‌تر تبدیل می‌شود. تولید یون  $Cu^{3+}$  نقطه مثبت دیگر یون‌های مس در تجزیه آلاینده آلی است چراکه ترکیبی ناپایدار بوده و به‌عنوان یک اکسنده در فرایند اکسیداسیون شرکت می‌کند [۲۱]. یون  $Cu^{2+}$  تولید شده به‌خوبی و با کارایی بالا می‌تواند پرسولفات را فعال‌سازی نموده و آنیلین را تجزیه نماید.



مطالعه لئو و همکاران روی فعال‌سازی پرسولفات توسط یون‌های مس و آهن نشان می‌دهد که رادیکال‌های پرسولفات تولید شده توسط یون‌های مس در مقایسه با یون‌های آهن بسیار کارا تر بوده و همچنین مصرف پرسولفات را کاهش خواهد داد [۲۰]. همچنین مطالعه ژانگ و همکاران در خصوص حذف پی‌نیتروفنل با استفاده از پرسولفات فعال شده توسط آهن و مس نیز مؤید این موضوع است [۲۲]. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند پرسولفات فعال شده به روش الکتروشیمیایی با جفت الکترودهای مس-آهن در حذف آنیلین از محیط‌های آبی بود.

## مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد، راکتور الکتروشیمیایی موردنظر به‌صورت جریان منقطع و از جنس پلکسی گلاس به حجم ۲۵۰ mL حاوی ۲۰۰ mL نمونه بود، یک الکتروده مس به‌عنوان الکتروده آند و یک الکتروده آهن به‌عنوان کاتد با فاصله ۱۰ mm از هم به‌صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شد. ابعاد هر ۲ الکتروده مساوی و برابر mm

### یافته‌ها

#### بررسی تأثیر هم‌زمان pH اولیه و ولتاژ بر فرایند الکتروپرسولفات

شدت ولتاژ و pH در فرایندهای اکسیداسیون بر مبنای تولید رادیکال نقش بسیار مهمی دارند. با توجه به نمودار ۱، نمودار سه‌بعدی مربوط به تأثیر متقابل شدت ولتاژ و اثر pH بر راندمان حذف آنیلین، محلول با شدت ولتاژ ۱۱ ولت و pH نزدیک به ۴، راندمان حذف آنیلین حدود ۹۰ درصد را نشان داد.

#### بررسی تأثیر هم‌زمان pH اولیه و غلظت پر سولفات بر فرایند الکتروپرسولفات

نمودار ۲، نمودار سه‌بعدی راندمان حذف آنیلین را با فرایند الکتروپرسولفات به‌عنوان تابعی از pH و غلظت PS نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در این فرایند با افزایش غلظت PS و با کاهش pH راندمان حذف آلاینده افزایش یافت. تحت این شرایط در pH های کمتر از ۴ و PS ۷۵۰ mg/L راندمان حذف به حدود ۹۰ درصد رسید. با افزایش pH تا ۸ در غلظت PS ۵۰۰ mg/L کارایی ۳۵ درصد کاهش یافت.

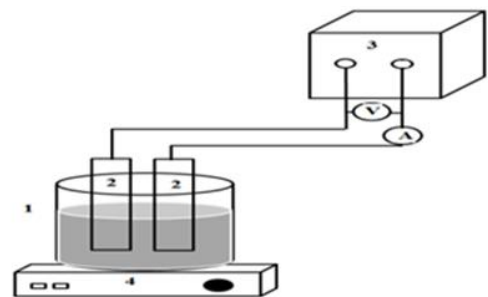
#### بررسی تأثیر هم‌زمان غلظت PS و شدت ولتاژ بر فرایند الکتروپرسولفات

نمودار ۳ راندمان حذف آنیلین با استفاده از فرایند الکتروپرسولفات را به‌عنوان تابعی از غلظت PS و ولتاژ نشان می‌دهد. با توجه به نمودار با افزایش غلظت PS و شدت ولتاژ درصد حذف آنیلین روند افزایشی و صعودی داشت. به‌این ترتیب در غلظت mg/L ۷۵۰ پرسولفات و ولتاژ ۱۱ ولت کارایی در حدود ۸۰ درصد مشاهده شد.

#### بررسی تأثیر هوادهی و نیتروژن دهی بر کارایی فرایند الکتروپرسولفات

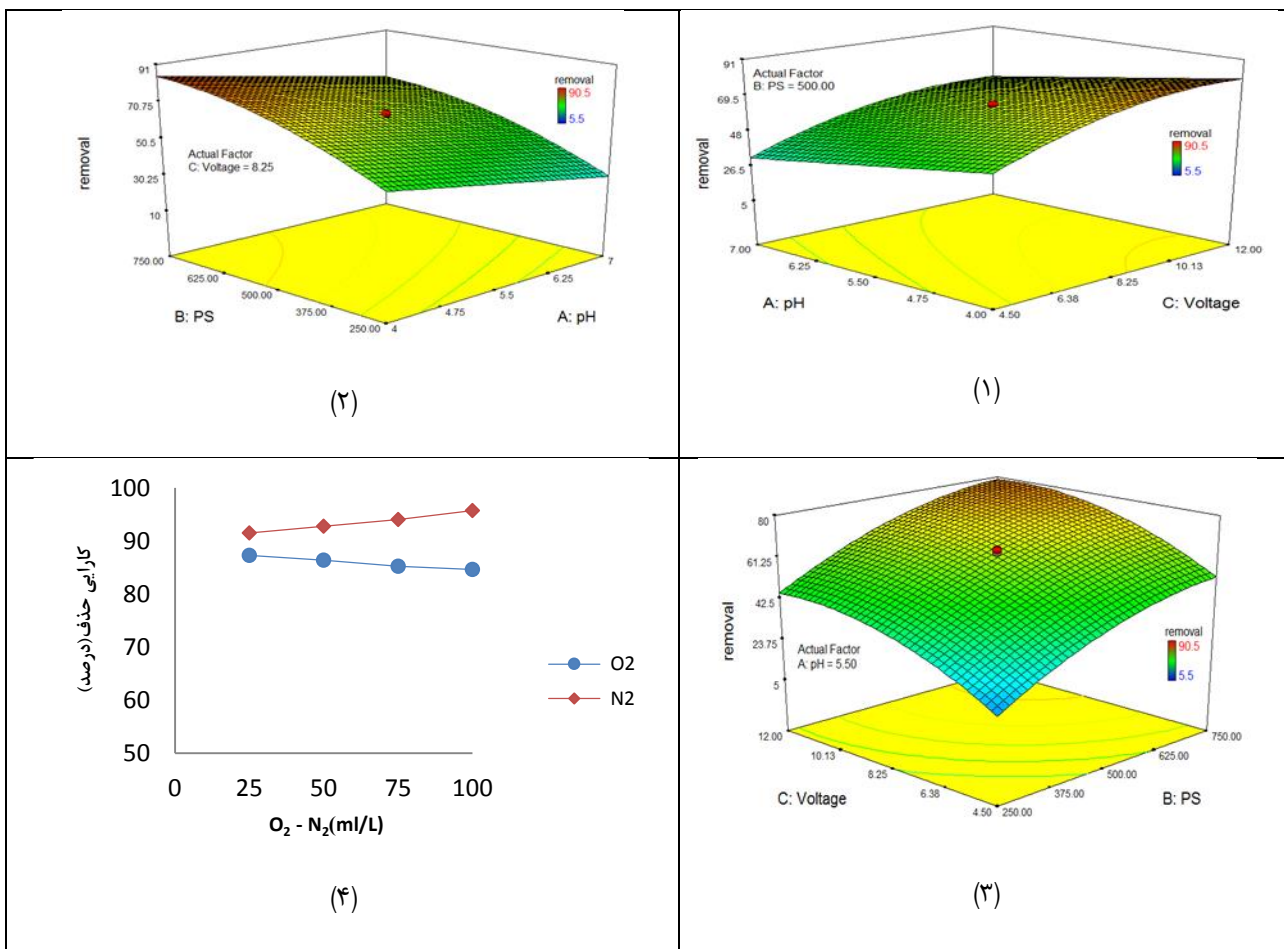
نمودار ۴ تأثیر هوادهی و نیتروژن دهی بر کارایی فرایند الکتروپرسولفات در شرایط بهینه بهره‌برداری (pH=۴، غلظت پرسولفات = mg/L ۷۵۰، ولتاژ= ۱۱ ولت، غلظت آنیلین = mg/L ۶۰ و زمان = ۲۵ min) در حذف آنیلین را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده افزایش غلظت N<sub>2</sub> (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) موجب افزایش کارایی فرایند تا ۹۵/۷۵ درصد و در مقابل افزایش غلظت O<sub>2</sub> (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) باعث کاهش کارایی فرایند الکتروشیمیایی پرسولفات در حذف آنیلین به ۸۴/۶۴ درصد شد.

۲×۱۰×۵۰ بود. هر الکتروود توسط سیم‌های رابط به منبع دیجیتالی هم سو کننده جریان برق (DC Power Supply) متصل شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است، از سود و اسیدسولفوریک ۰/۱ N برای تنظیم pH نمونه‌ها استفاده گردید. غلظت آنیلین در فاز اول مطالعه که به‌منظور بهینه کردن پارامترهای اصلی انجام گرفت برابر ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد [۲۳]. به‌منظور تهیه غلظت‌های مورد نیاز آنیون پرسولفات از ماده اولیه سدیم پرسولفات با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد، دستگاه هم‌سو کننده دیجیتالی مذکور توانایی تأمین ولتاژ تا ۴۰ ولت و جریان الکتریکی تا ۵ آمپر را داشت. بعد از ساخت نمونه موردنظر طبق مراحل تعیین‌شده توسط مدل در زمان ۶۰ دقیقه اقدام به نمونه‌برداری شد. این زمان بر اساس پیش‌آزمون‌های صورت گرفته در این پژوهش انتخاب شد. بعد از جمع‌آوری اطلاعات بهینه‌سازی توسط مدل صورت گرفت. و در فاز دوم مطالعات به ترتیب تأثیر غلظت آنیلین (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت الکتروولیت مس (۵ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان ماند (دو زمان ماند کمتر، دو زمان ماند بیشتر نسبت به زمان ماند پیش‌فرض)، هوادهی و نیتروژن دهی (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه) در شرایط بهینه بررسی شد. اندازه‌گیری غلظت آنیلین با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل DR5000 ساخت HACH با طول موج ۱۹۸ نانومتر صورت گرفت [۲۴]. در این مطالعه از نرم‌افزار Design Expert ورژن ۱، ۷، ۰ استفاده شد. بر اساس این نرم‌افزار، پارامترهای فوق طبق دامنه تعریف‌شده به نرم‌افزار داده شد و بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی (Central composite design) تعداد آزمایش‌ها و میزان هر پارامتر در هر مرحله از آزمایش تعیین شد. در نهایت با استفاده از نرم‌افزار اشاره شده و آنالیز آماری ANOVA شرایط بهینه فرایند به دست آمد.



شکل ۱. شماتیک راکتور مورد استفاده در فرایند

۱. سلول الکتروشیمیایی؛ ۲. الکتروود کاتد و آنود؛ ۳. دستگاه هم‌سو کننده جریان DC و ۴. هم‌زن مغناطیسی



شکل ۲. ۱. نمودار سه بعدی تأثیر pH و ولتاژ روی راندمان حذف آنیلین با فرایند الکتروپرسولفات ۲. نمودار سه بعدی بررسی تأثیر pH و غلظت PS روی راندمان حذف آنیلین با فرایند الکتروپرسولفات ۳. نمودار سه بعدی تأثیر غلظت پرسولفات و ولتاژ روی راندمان حذف آنیلین با فرایند الکتروپرسولفات ۴. نمودار تأثیر هوادهی و نیتروژن دهی بر کارایی فرایند الکتروپرسولفات (pH=۴، غلظت پرسولفات = ۷۵۰ mg/L، ولتاژ= ۱۱ ولت، غلظت آنیلین = ۶۰ mg/L و زمان = ۲۵ min)

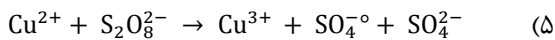
آن یون پرسولفات با آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد [۲۵]. محصول فعال‌سازی آن یون پرسولفات که به تولید رادیکال سولفات منجر می‌شود، می‌تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند و رادیکال هیدروکسیل تولید شود. در شرایط قلیایی این واکنش‌ها بیشتر اتفاق می‌افتد. این که رادیکال غالب در فرایند چه خواهد بود، کاملاً به pH مرتبط است، در pH های زیر ۷، به‌ویژه ۳ تا ۵، برتری با رادیکال سولفات است. در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می‌توان مشاهده کرد و در شرایط بسیار قلیایی به‌خصوص، pH های بالای ۱۲، رادیکال هیدروکسیل برتری دارد و از آنجایی که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون هیدروکسیل به شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرایند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می‌کند، از نظر میزان پایداری رادیکال در محیط آبی، پایداری رادیکال‌های سولفات

## بحث

نتایج به‌دست‌آمده در این مطالعه بیان‌کننده تأثیر پارامترهای مختلف بهره‌برداری در حذف آنیلین است، به‌طوری‌که بیشترین کارایی فرایند در pH برابر ۴، ولتاژ ۱۱، غلظت آن یون پرسولفات برابر با ۷۵۰ mg/L و در غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر آلاینده، ۹۰/۱۴ درصد در زمان ۲۵ دقیقه به دست آمد. همچنین مشخص شد نیتروژن دهی کارایی فرایند الکتروپرسولفات را افزایش و هوادهی کارایی را کاهش می‌دهد.

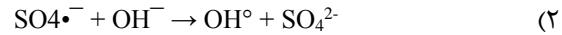
در فرایندهای اکسیداسیون پیش‌سرفته و فرایندهای الکتروشیمیایی، تأثیر گذارترین پارامتر در راهبری و کارایی فرایند، pH محلول است، در فرایند اکسیداسیون پیش‌سرفته با آن یون پرسولفات که از الکترودهای مس برای فعال‌سازی و تولید رادیکال سولفات استفاده می‌شود، pH بر واکنش‌های

سطح الکتروود کاتد به فرم دو ظرفیتی تبدیل می‌شود، این احیاء در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد [۲۰].

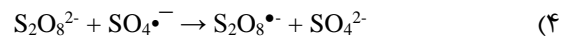


البته افزایش غلظت یون‌های دو ظرفیتی مس از مقادیر مشخص نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرایند با پدیده جذب رادیکال‌های سولفات با مس دو ظرفیتی اشاره کرد [۳۱، ۳۲]. از دیگر پارامترهای تأثیرگذار بر فرایندهای مختلف از جمله فرایند الکتروپرسولفات غلظت اولیه آلاینده وارد شده به راکتور است. در این مطالعه آلاینده مورد نظر آنیلین است و برای بررسی تغییرات حاصل از تغییر غلظت ورودی آلاینده، غلظت‌های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر از آنیلین وارد راکتور شد. نتایج مربوط به این قسمت حاکی از این است که با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف توسط فرایند الکتروپرسولفات کاهش پیدا می‌کند. نورزایی و همکاران در مطالعه‌ای مشابه دریافتند با افزایش غلظت اولیه آنیلین از ۵۰ به ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف کاهش می‌یابد [۲۴]. این وضعیت را می‌توان به دلایل مختلف نسبت داد از جمله این که با افزایش مقدار آلاینده به میزان بیشتری از اکسیدکننده (چه به صورت شیمیایی و چه به صورت الکتروشیمیایی) احتیاج است. با توجه به اینکه غلظت‌های مختلف آنیلین در شرایط یکسان محیطی وارد راکتور می‌شوند، بنابراین بدیهی است که با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش پیدا کند. همچنین افزایش غلظت اولیه آلاینده بر افزایش انرژی مصرفی تأثیرگذار است و چون انرژی ورودی در غلظت‌های مختلف یکسان است بنابراین راندمان حذف با افزایش غلظت، کاهش می‌یابد [۳۳]. همچنین با افزایش غلظت اولیه آنیلین، زمان لازم برای رسیدن به راندمان یکسان در غلظت‌های مختلف افزایش می‌یابد. طی مطالعاتی که توسط یلدیز و همکارانش [۳۴] که در سال ۲۰۰۷ میلادی صورت گرفت تأثیر غلظت اولیه آلاینده آلی بر راندمان حذف این آلاینده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است و نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک از ۱۰۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف از ۵۷ درصد به ۳۴ درصد کاهش پیدا می‌کند. همان‌طور که در نمودار ۴ نشان داده شده است، کارایی حذف آنیلین با افزایش دوز گاز نیتروژن ورودی، افزایش یافت. این موضوع به افزایش مقدار رادیکال‌های سولفات تولید شده از آنیون‌های پرسولفات در کاتد که با اکسیژن بر سر الکترون در رقابت هستند نسبت داده می‌شود. با افزایش گاز نیتروژن، مقداری از اکسیژن ناشی از اکسیداسیون آندی از آب می‌تواند از فاضلاب

از رادیکال هیدروکسیل بسیار بیشتر است [۲۰]. همچنین در pH های بالا، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل با هم واکنش ربایشی دارند، و این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرایند را دچار کاهش بیشتری می‌کند، چراکه سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می‌شود [۲۶].



افزایش غلظت این ماده اکسیدان تا از حد خاصی بیشتر، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های سولفات موجود در محلول آبی، باعث کاهش کارایی فرایند خواهد شد؛ واکنش ۷ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد [۲۷].



در این مطالعه غلظت ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر آنیون پرسولفات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در مقادیر بیشتر افزایش غلظت پرسولفات با کاهش کارایی فرایند همراه بود. در توجه این اتفاق، دلایل متفاوتی وارد است؛ از جمله کاهش نسبت رادیکال تولیدی به غلظت آلاینده و دیگری افزایش مواد حد واسط که تمایل به مصرف رادیکال دارند [۲۸]. طی مطالعه‌ای که زو و همکارانش در سال ۲۰۱۳ میلادی در خصوص حذف آرسنیت سه ظرفیتی و دیورون را از محیط‌های آبی انجام دادند، از پنج غلظت مختلف آنیون پرسولفات (۲۵۰، ۳۲۵، ۵۰۰، ۶۲۵ و ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) استفاده شد. نتایج به دست آمده در مطالعه مذکور نشان داد که با افزایش غلظت آنیون پرسولفات از ۲۵۰ به ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر باعث افزایش کارایی حذف گردید ولی در غلظت ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و بیشتر کارایی ثابت ماند. [۲۹]. از آنجایی که در فرایند الکتروپرسولفات، منبع حضور یون‌های مس برای فعال‌سازی آنیون پرسولفات در راکتور، الکتروود آند مس بود، تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکتروود آند مس با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل شد [۲۸، ۳۰]. بعد از فعال‌سازی آنیون پرسولفات با یون‌های مس، مس اکسید می‌شود، از این رو به دلیل فقدان فعال‌ساز اصلی، مجبور به استفاده زیاد و دائمی یون‌های مس خواهد بود، این امر تولید لجن را افزایش و از نظر هزینه هم روشی گران محسوب می‌شود، یکی از روش‌های کاهش هزینه‌های مربوط به تولید و احیاء مجدد مس، تلفیق فرایند پرسولفات با روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آند مس است، به این ترتیب یون‌های مس به‌طور مداوم از طریق الکترودهای آند مس تولید و بعد از اکسید شدن به سه ظرفیتی از طریق احیاء کاتدی در



فرایند الکتروپرسولفات در حذف آنیلین، با افزایش pH کاهش می یابد، تأثیر غلظت  $S_2O_8^{2-}$  بر کارایی فرایند دوگانه بود، با افزایش غلظت  $S_2O_8^{2-}$  از ۲۵۰ به ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف رنگ افزایش یافت، این در حالی بود که با افزایش غلظت  $S_2O_8^{2-}$  از ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر کارایی فرایند ثابت ماند. همچنین نتایج نشان داد که افزایش غلظت گاز نیتروژن در فرایند الکتروپرسولفات موجب افزایش کارایی حذف آنیلین و افزودن گاز اکسیژن موجب کاهش کارایی حذف شد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان با کد ۹۴۰۶۱۰۳۰۵۵ در سال ۱۳۹۴ است. نویسندگان بر خود لازم می دانند مراتب سپاس و امتنان خود را از معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه احرار نمایند.

### References

- Hind A J, Mohamed A S. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011; 360: 760-767.
- Han, Y. et al. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Separation and purification technology*, 2006, 50(3): 365-372.
- Voutyritsa E, Theodorou A, Kokotou MG, Kokotos CG. Organocatalytic oxidation of substituted anilines to azoxybenzenes and nitro compounds: mechanistic studies excluding the involvement of a dioxirane intermediate. *Green Chemistry*. 2017;19(5):1291-8.
- Benito A, Penadés A, Lliberia JL, Gonzalez-Olmos R. Degradation pathways of aniline in aqueous solutions during electro-oxidation with BDD electrodes and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Chemosphere*. 2017;166:230-7.
- Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Separation and purification technology*. 2006; 50(3):365-72.
- Wang L, Barrington S, Kim I-W. Biodegradation of pentyl amine and aniline from petrochemical wastewater. *Journal of environmental management*. 2007;83(2):191-7.
- Matilainen A, Sillanpää M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 2010;80(4):351-65.
- Rodriguez S, Santos A, Romero A, Vicente F. Kinetic of oxidation and mineralization of priority and emerging pollutants by activated persulfate. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 213(0):225-34.
- Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Separation and Purification Technology*. 2012; 84(0):147-52.
- Oh S-Y, Kang S-G, Kim D-W, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(2-3):641-6.
- Khataee A. Application of central composite design for the optimization of photo-destruction of a textile dye using UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>-process. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2009;11(4):38-45.
- Li S-X, Hu W. Decolorization of acid chrome blue K by persulfate. *Procedia Environmental Sciences*. 2011;10, Part B(0):1078-84.
- Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Separation and Purification Technology*. 2014;122(0):41-6.
- Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe<sup>0</sup> in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228(0):1168-81.
- Ghauch A, Tuqan AM. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H<sub>2</sub>O systems: Kinetics and products. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183(0):162-71.
- Oh S-Y, Kang S-G, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Science of The Total Environment*. 2010;408(16):3464-8.
- Lin Y-T, Liang C, Chen J-H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere*. 2011;82(8):1168-72.
- Beneddsen LR, Muff J, Søgaard EG. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere*. 2012;86(11):1092-7.
- Li H, Wan J, Ma Y, Wang Y, Huang M. Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7. *Chemical Engineering Journal*. 2014;237(0):487-96.
- Liu C, Shih K, Sun C, Wang F. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Science of the total environment*. 2012;416:507-12.
- Chandra S, Yadava KL. Oxidation of some phenolic compounds with Cu(III). *Microchem. J* 1970;15:78-82.
- Zhang M, Chen X, Zhou H, Murugananthan M, Zhang Y. Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate. *Chemical Engineering Journal*. 2015; 264:39-47.
- Lemen, R.A. et al. Occupational safety and health standards. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1989. 572(1): 100-106.
- Norzaee S, Djahed B, Khaksefidi R, Mostafapour FK. Photocatalytic degradation of aniline in water using CuO nanoparticles. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*. 2017;17:104.
- Hussain I, Zhang Y, Huang S, Du X. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*. 2012;203:269-76.

- [26]. Jiao, Zheng S, Yin D, Wang L, Chen L. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *Journal of Environmental Sciences*. 2008;20(7):806-13.
- [27]. Yan C, Yang Y, Zhou J, Liu M, Nie M, Shi H, et al. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: occurrence, distribution and risk assessment. *Environmental Pollution*. 2013;175:22-9.
- [28]. Petrović M, Škrbić B, Živančev I, Ferrando-Climent L, Barcelo D. Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia. *Science of the Total Environment*. 2014;468:415-28.
- [29]. Zhou L, Zheng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system. *Journal of hazardous materials*. 2013; 263:422-30.
- [30]. Metcalfe CD, Koenig BG, Bennie DT, Servos M, Ternes TA, Hirsch R. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2003;22(12):2872-80.
- [31]. Kazemipour M, Ansari M, Tajrobehkar S, Majdzadeh M, Kermani HR. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 150(2):322-7.
- [32]. Sánchez-Polo M, López-Peñalver J, Prados-Joya G, Ferro-García M, Rivera-Utrilla J. Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment. *Water research*. 2009;43(16):4028-36.
- [33]. Kraft JC, Freeling JP, Wang Z, Ho RJ. Emerging research and clinical development trends of liposome and lipid nanoparticle drug delivery systems. *Journal of pharmaceutical sciences*. 2014;103(1):29-52.
- [34]. Yildiz YS, Koparal AS, İrdemez S, Keskinler B. Electrocoagulation of synthetically prepared waters containing high concentration of NOM using iron cast electrodes. *Journal of hazardous materials*. 2007;139(2):373-80.
- [35]. Chen W-S, Huang C-P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate. *Chemosphere*. 2015;125:175-81.

## Evaluation the performance of electro per sulfate process by using copper- iron electrodes in removing of Aniline from Aqueous solution

Alireza Rahmani<sup>1</sup>, Mostafa Leili<sup>2</sup>, Jamal Mehralipour<sup>3</sup>, Marzieh Bagheri<sup>4</sup>, Amir shabanloo<sup>5</sup>, Sonia Chavoshi<sup>6\*</sup>

1. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (Email: rahmani@umsha.ac.ir, ORCID: 0000-0001-8067-3405)
2. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (Email: mostafa.leili@gmail.com)
3. Ph.D. Student of Environmental Health Engineering, Iran Student Research Committee, Faculty of Public Health Branch, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran (Email: [Jamalmehralipour@yahoo.com](mailto:Jamalmehralipour@yahoo.com))
4. M.Sc. Student in Environmental Health Engineering, Member of Student Research Committee, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (Email: m.bagheri3113@yahoo.com)
5. Ph.D. Student of Environmental Health Engineering, Member of Student Research Committee, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (Email: shabanlo-a@yahoo.com)
6. Ph.D. Student of Environmental Health Engineering, Member of Student Research Committee, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (ORCID: 0000-0002-2776-3732)

### Abstract

**Background** The use of (advanced oxidation processes) AOPs, due to have high performance in degradation of organic compounds is growing. Combined use of electrical current and sulfate free radical creates a synergy effect on removal of pollutant. The aim of this study was to evaluate the performance of activated per sulfate by the electrochemical method with copper– iron electrodes for removal of Aniline from aqueous solution.

**Materials & Methods** In this experimental study, a batch electrochemical reactor with a useful volume of 250 mL, copper and iron electrodes with 2×10×50 mm area from the DC source to aniline degradation was used. Also, the influence of parameters such as pH, voltage (with amper), initial concentration of per sulfate and initial concentration of Aniline was investigated. Aniline concentrations were determined by spectrophotometer DR5000 making HACH.

**Results** The experimental results indicated that the removal of aniline was influenced by different operational parameters, so that the highest process efficiency was obtained at pH 4, a voltage of 11 V, a concentration of per sulfate anions equal to 750 mg/L and a concentration of 60 mg/L of pollutant, 90.41% in a 25 min period. It was also found that with an increase of nitrogen gas, efficiency will be increase and aeration reduces efficiency.

**Conclusion** The present study demonstrated the proper performance of the process in removing organic pollutants under optimal conditions of use as well as an alternative technology for the treatment of industrial wastewater containing Aniline.

**Received:** 2018/06/03

**Accepted:** 2018/08/14

**Keywords:** aniline, aqueous solution, copper-iron electrodes, electro per sulfate.